

Б. В. ОЗЕРКОВСКИЙ

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЦЕПИ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕРА**

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 16 XI 1973)*

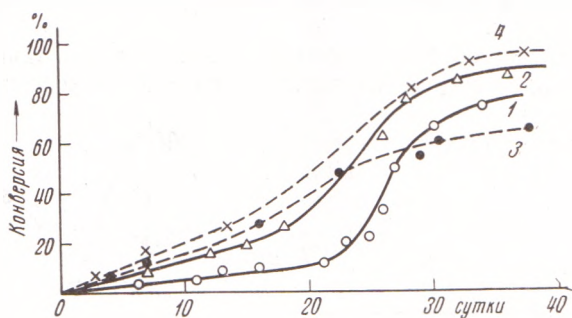
Принято считать (<sup>1,2</sup>), что при образовании полиметилметакрилата (ПММА) из мономера происходит только раскрытие двойной связи метилметакрилата (ММА). Однако при исследовании процесса полимеризации ММА методом и.-к. спектроскопии обнаружены факты, которые позволяют думать, что полимеризация не сводится только к взаимодействию по двойной связи, а сопровождается образованием промежуточной, возбужденной макромолекулы, строение цепи которой отличается от молекулярной структуры конечного ПММА. Изменение строения цепи по ходу полимеризации позволяет понять ряд вопросов, связанных с особенностями полимеризации ММА и полимера ПММА, а именно, выделение большого количества тепла на определенной стадии полимеризации ММА — «гель-эффект», низкий тепловой эффект этой реакции, существенное изменение вида кинетических кривых полимеризации ММА в присутствии солей непереходных металлов (<sup>3,4</sup>) и малая ударная вязкость ПММА, свидетельствующая о напряженности полимерных цепей. Возможно, что наряду с кинетическими данными, понимание структурных процессов позволит нам в большей мере выявить взаимосвязь этих явлений. Рассмотрим экспериментальные данные.

Проведено изучение кинетики фотополимеризации ММА в блоке в присутствии  $\text{SnCl}_4$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  мол/л) при комнатной температуре методом и.-к. спектроскопии по изменению оптической плотности полосы двойной связи  $1635\text{ см}^{-1}$  и весовым методом (см. рис. 1, 2 соответственно). Из сравнения кинетических кривых 1 и 2 следует, что значительное количество двойных связей входит в полимер, образующийся в ходе полимеризации. Наибольшее количество двойных связей содержится в полимере примерно на 23 сутки полимеризации, когда большая часть мономера уже перешла в полимер. Это, следовательно, означает, что в процессе полимеризации в промежуточной полимерной цепи ПММА накапливаются двойные связи. Это накопление, как видно из рис. 1, происходит до момента гель-эффекта, когда разница кривых образования полимера и превращения двойных связей становится максимальной. Следует отметить, что и.-к. спектр полимеризата до стадии гель-эффекта совпадает со спектром мономера, за исключением поглощения в области карбонильных и гидроксильных групп. Для сравнения на рис. 1 приведены кинетические кривые (литературные данные) термической полимеризации стирола (<sup>5</sup>). В этом случае также наблюдается расхождение кинетических кривых, полученных разными методами.

На рис. 2, 1 показана область валентных колебаний карбонильных и гидроксильных групп в полимеризате ММА (~15% превращение). На этом же рисунке приведен спектр чистого мономера (рис. 2, 2). Полоса  $\text{C=O}$ -групп в полимеризате представляет собой широкую полосу, которая является наложением ряда полос. Наиболее интенсивная дополнительная полоса  $1710\text{ см}^{-1}$  совпадает по интенсивности с поглощением  $\text{C=O}$ -групп

исходного мономера. Столь сильные изменения в этой области спектра позволяют думать, что карбонильная группа принимает активное участие в процессе полимеризации ММА. На это обстоятельство указывает и изменение интенсивности полосы  $C=O$  от состава сополимера ММА и стирола (см. рис. 3). Уменьшение интенсивности карбонильных групп с повышением содержания их в сополимере может быть вызвано уменьшением

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ММА (1, 2) и стирола (3, 4), полученные по расходованию двойных связей (1, 3) и весовым методом (2, 4)



дипольного момента из-за сильного взаимодействия  $C=O$ -групп в полимерной цепи.

В процессе полимеризации ММА в области валентных колебаний гидроксильных групп появляется широкая полоса с максимумом  $3300\text{ см}^{-1}$ , которая отсутствует в исходном мономере (см. рис. 2). Интенсивность полосы  $OH$ -групп изменяется по ходу полимеризации и проходит через максимум около 15% превращения мономера (рис. 4). Такой ход содержания гидроксильных групп наблюдается как при фотополимеризации в

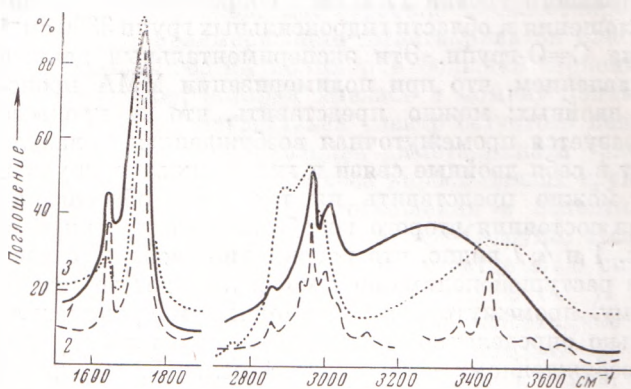


Рис. 2. И.-к. спектры полимеризата ММА (1), ММА (2) и ТГМ-3 (3) в области валентных колебаний  $C=O$ -,  $OH$ -групп и обертона  $C=O$ -,  $C=C$ -групп.

присутствии  $SnCl_4$ , так и при полимеризации инициированной перекисью дициклогексилпероксидикарбонатом при комнатной температуре. Следует отметить, что конечный продукт полимеризации не имеет поглощения в области  $OH$ -групп.

Из рис. 2, 2 видно, что ММА наряду с полосой  $1730\text{ см}^{-1}$ , обусловленной переходом на первый колебательный уровень  $C=O$ -групп, поглощает в области  $3442\text{ см}^{-1}$ , соответствующей переходу на второй колебательный уровень (толщина слоя для наблюдения первого обертона карбонильной группы составляла  $74\text{ м}$ ). Спектр полимеризата ММА не имеет поглощения в области обертона  $C=O$ -групп, т. е. наличие интенсивной полосы в области  $OH$ -групп  $3300\text{ см}^{-1}$  сопровождается исчезновением полосы обертона карбонильной группы  $3442\text{ см}^{-1}$ . Это указывает, что  $C=O$ -группа растущей полимерной молекулы уже не имеет второго колебательного уровня (рис. 2, 1). Исследование колебаний в области обертонов, наряду с основными колебаниями, позволяет судить об энергетических масштабах возбуждения промежуточной молекулы ПММА. Действительно, если

поглощение в области основного тона  $C=O$ -групп растущей полимерной молекулы представляет собой широкую полосу, т. е. первый колебательный уровень возбужден, то уже второго колебательного уровня вообще нет, на что указывает отсутствие поглощения в области обертона этой группы. Следовательно, возбужденное состояние  $C=O$ -групп, соответствующее второму колебательному уровню, растущей полимерной молекулы ПММА неустойчиво и проявляет более устойчивое состояние в виде  $OH$ -групп.

Таким образом, изучение и.к. спектров полимеризата ММА приводит к следующему. Расход двойных связей в ходе полимеризации соответству-

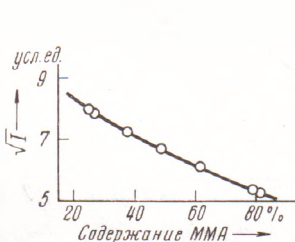


Рис. 3

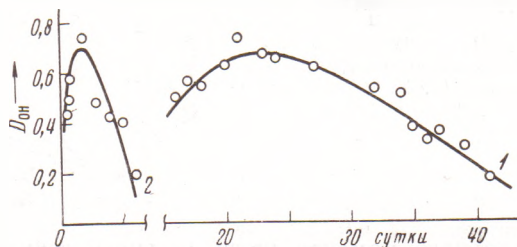


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности  $C=O$ -групп от состава сополимера ММА и стирола

Рис. 4. Изменение  $D_{OH}$  в процессе фотополимеризации ММА в ампуле (1) и в токе  $CO_2$  (2)

ет тому факту, что они входят в полимер. Упирение полосы карбонильной группы основного колебательного уровня  $1730\text{ см}^{-1}$  сопровождается одновременно появлением поглощения в области гидроксильных групп  $3300\text{ см}^{-1}$  и исчезновением обертона  $C=O$ -групп. Эти экспериментальные данные не согласуются с представлением, что при полимеризации ММА происходит только раскрытие двойных; можно представить, что в процессе полимеризации ММА образуется промежуточная возбужденная молекула ПММА, которая включает в себя двойные связи и гидроксильные группы. Масштабы возбуждения можно представить из того, что образование  $OH$ -группы происходит из состояния второго колебательного уровня карбонильных групп. Из рис. 1 и 4, 1 видно, что накопление двойных связей и гидроксильных групп в растущей полимерной молекуле идет до стадии гель-эффекта. По-видимому, промежуточная полимерная макромолекула может «удерживать» только определенное количество структурных единиц, соответствующих возбужденному состоянию. В дальнейшем происходит резкое уменьшение числа двойных связей и снижение интенсивности полосы  $OH$ -групп. В этот период происходит внутримолекулярная перегруппировка цепи ПММА, сопровождающаяся большим выделением энергии (гель-эффект), и макромолекула приобретает свое обычное строение.

Полоса  $3365\text{ см}^{-1}$  соответствует переходу на второй колебательный уровень  $C=C$ -групп (рис. 2, 2). Если колебание  $C=C$ -групп было бы даже гармоническим, то ему соответствовала бы частота первого обертона только  $3270\text{ см}^{-1}$  (валентное колебание группы  $C=C$   $1635\text{ см}^{-1}$ ). Разница в частотах обертонов наблюдаемого ( $3365\text{ см}^{-1}$ ) и в случае гармонического осциллятора ( $3270\text{ см}^{-1}$ )  $C=C$ -групп составляет  $95\text{ см}^{-1}$ . Это указывает на сильное взаимодействие возбужденных групп в молекуле ММА и на то, что состояние связи  $C=C$  в скелете полимерной цепи ПММА отличается от обычной связи  $C=C$ . В свою очередь это приводит к напряженности полимерных цепей и низкой ударной вязкости ПММА.

Кроме прямых доказательств, указывающих на существование при полимеризации промежуточного возбужденного состояния ПММА, существ-



вуют, на мой взгляд, экспериментальные данные, которые могут быть также связаны с изменением строения цепи в ходе полимеризации. Так, при радикальной полимеризации ММА и диметакрилата триэтиленгликоля (ТГИ-3) в растворителях (60% раствор ММА и 54% ТГМ-3 в бензоле) наблюдается увеличение теплового эффекта, соответственно, на ~20 и ~30% относительно полимеризации чистых мономеров\*. Процесс полимеризации ММА в присутствии ряда солей непереходных металлов, фосфорной кислоты, диацетилацетонаттрифторацетаната марганца(III) протекает с большей скоростью и без гелевого эффекта (<sup>3, 4, 6, 7</sup>). К сожалению, никаких структурных исследований в литературе не проводилось. Проведение фотополимеризации ММА в присутствии SnCl<sub>4</sub> в токе СО<sub>2</sub> приводит к ускорению процесса полимеризации. При этом в и.-к. спектре наблюдается уширение полосы карбональных групп, появляется полоса гидроксильных групп, однако содержание ОН-групп в полимеризате, как и вся кинетическая кривая, сдвинуты в сторону меньших времен полимеризации (см. рис. 4, 2). Особенности полимеризации ММА в перечисленных выше условиях обусловлены, по-видимому, тем, что все эти факторы существенно влияют на состояние возбужденной промежуточной полимерной цепи ПММА.

Можно ли зафиксировать промежуточное состояние цепей ПММА? Известно, что в ходе полимеризации диметакрилатов происходит образование пространственных полимеров. Химические сшивки жестко фиксируют не равновесную молекулярную структуру полиметакрилатных цепей, а структуру цепей, соответствующую локальному разогреву, который сопровождается присоединением мономерного звена к активному центру растущей полимерной молекулы (<sup>8</sup>). В дальнейшем химические сшивки сетчатого полимера затрудняют процесс релаксации и тем самым «замораживают» неравновесное строение полиметакрилатных цепей. Следовательно, при полимеризации диметакрилатов благодаря образованию пространственной сетки полимер в большей степени сохраняет молекулярную структуру, которая имела в момент полимеризации.

На рис. 2, 3 представлен спектр сетчатого полимера, который получен радикальной полимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3). Из рисунка видно, что полоса карбонильных групп несколько расширена, наблюдается интенсивное поглощение в области ОН-групп 3500 см<sup>-1</sup> и слабо выражен первый обертон С=О-групп. Необходимо отметить сильное смещение полосы ОН-групп в сетке 3500 см<sup>-1</sup> по отношению к ее положению в полимеризате ММА (3300 см<sup>-1</sup>). Учитывая смещение полосы гидроксильной группы, можно сказать, что спектр этой области полимерной сетки на основе ТГМ-3 совпадает со спектром полимеризата ММА (ср. кривые 1 и 3 рис. 2). Следовательно, трехмерная сетка гомополимера ТГМ-3 в какой-то мере фиксирует промежуточное состояние полиметакрилатных цепей, которые в случае линейного аналога этого полимера (ПММА) претерпевают в дальнейшем структурные превращения.

Отделение Института химической физики

Академии наук СССР

Черноголовка Московской обл.

Поступило

16 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959.
- <sup>2</sup> П. Г. Гладышев, К. Л. Гибов, Полимеризация при глубоких стадиях превращения и методы ее исследования, Алма-Ата, 1968. <sup>3</sup> В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., т. А13, 1305 (1971). <sup>4</sup> М. Б. Лагинов, Б. М. Абу-Эль-Хаир и др., Высокомолек. соед., т. А15, 504 (1973). <sup>5</sup> А. Л. Бортничук, Тр. VI Сибирск. совещ. по спектроскопии, «Наука», 1973, стр. 117. <sup>6</sup> Е. С. Гарина, Т. М. Кузнецова и др., ДАН, т. 209, 380 (1973). <sup>7</sup> А. Ф. Николаева, К. В. Белогородская и др., Высокомолек. соед., т. Б13, 837 (1971). <sup>8</sup> Б. В. Озерковский, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., т. А12, 784 (1970).

\* Автор выражает благодарность О. А. Эдельштейн и З. А. Карапетян за предоставление экспериментальных данных по полимеризации (ММА и ТГМ-3) в растворителях.